

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

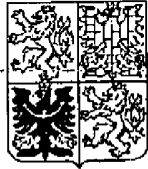
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 831-97

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19. 03. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **20.03.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/313419**

(33) Země priority: **PL**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 06. 98**  
(Věstník č. 6/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 07 C 37/50**  
**C 07 C 37/08**  
**C 07 C 37/58**

(71) Přihlášovatel:

**RÜTGERS KUREHA SOLVENTS GMBH,**  
Duisburg, DE;

(72) Původce:

Stec Zbigniew, Gliwice, PL;  
Zawadiak Jan, Gliwice, PL;  
Knips Ulrich, Kamen, DE;  
Zellerhoff Robert, Hamminkeln, DE;  
Gilner Danuta, Gliwice, PL;  
Orlinska Beata, Katowice, PL;  
Polaczek Jerzy, Warszawa, PL;  
Witold Tecza, Raszyn, PL;  
Machowska Zofia, Warszawa, PL;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,  
11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby hydroxyaromátů**

(57) Anotace:

Způsob výroby hydroxyaromátů pomocí katalytické oxidace isoalkylaromátů kyslíkem a rozklad takto vzniklého hydroperoxidu spočívá v tom, že se isoalkylaromáty emulgují s vodným roztokem katalyzátoru a zahřejí se na teplotu 50°C až teplotu varu emulze; poté se nechá 2 až 20 hodin působit kyslík a vzniklý hydroperoxid se rozloží v přítomnosti anorganické kyseliny jako katalyzátoru na hydroxyaromát a keton.

CZ 831-97 A3

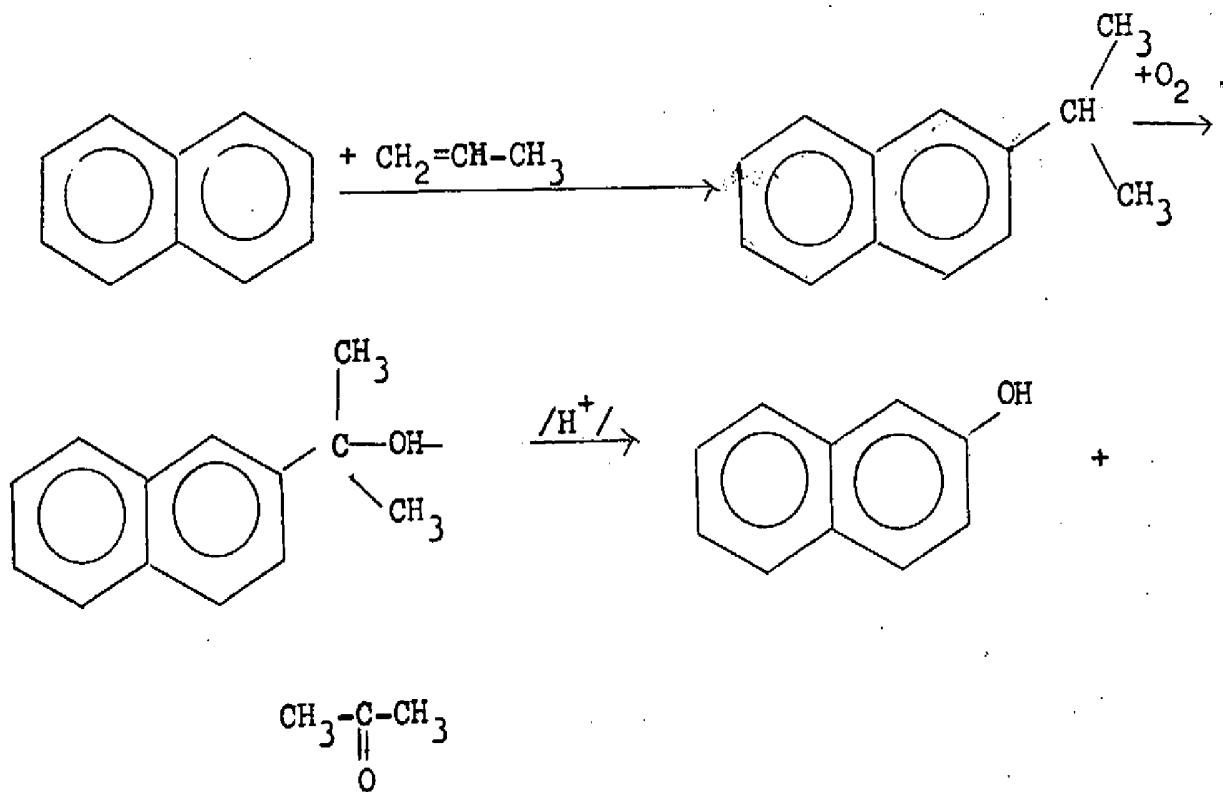
## Způsob výroby hydroxyaromátů

### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby hydroxyaromátů, zejména  $\beta$ -naftolu, kumenu, p-kresolu a resorcinu katalytickou oxidací isopropylovaných nebo isobutylovaných aromátů a rozkladem při tom vzniklého hydroperoxidu.

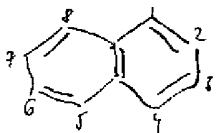
### Dosavadní stav techniky

Odpovídající způsob je znázorněn následující reakční rovnicí například pro výrobu  $\beta$ -naftolu



Tento způsob, který je popsán v H.G. Franck,

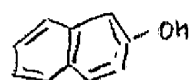
Č. j.	28961
DOŠLO	
15. IV. 97	
URAD PRŮMYŠLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	



J.W. Stadelhofer , Industrielle Aromatenchemie , Springer Verlag 1987, se ale nedá provádět v průmyslovém měřítku, neboť se oxidací 2-isopropyl - naftalenu / 2-IPN / dosáhne jen velmi malý vý - těžek konverze , takže nakonec dosažený maximál - ní obsah hydroperoxidu nepřesáhne 30 %.

Další překážkou při provádění tohoto způso - bu je obstarání surovin jakožto výchozího mate - riálu, který by neobsahoval 1-isopropylnaftalen, nebo který by ho obsahoval jen málo. Toto ovliv - ňuje reakci 2-isopropylnaftalenu při jeho konver - zi na hydroperoxid 2-isopropylnaftalenu. Když vý - chozí materiál obsahuje například 10 % 1-IPN , je maximální koncentrace hydroperoxidu 2-IPN v produktu dokonce jen 20 %.

Podstata vynálezu

Vynález si tedy klade za základní úlohu při - pravít způsob, který je vhodný k tomu, aby se procesní proudy obsahující 1-isopropylnaftalen a 2-isopropylnaftalen hodily bez předchozího vyči - štění pro výrobu  $\beta$ -naftolu. 

Tato úloha je vyřešena způsobem výroby hydro - xyaromátů katalytickou oxidací 2-isoalkylaromátů kyslíkem a rozkladem vzniklého hydroperoxidu, při - čemž se výchozí směs, obsahující isoalkylaromáty promíchává s vodným roztokem katalyzátoru až do vytvoření emulze, zahřeje se na teplotu 50 °C až na teplotu varu emulze, vystaví se na 2 až 20 hodin působení kyslíku a vzniklý hydroperoxid se v při -

PŘÍL.	PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	URAD	5. IV 97	č.j.	28960
				DOŠLO	

kyanid , acetonitril, chloracetonitril, benzonitril, azobiskyanocyklohexan, azobisisobutyronitril a tetrakynoethylen. Tyto se používají s výhodou v množství 0,00001 až 0,2 molu na mol 2-isopropyl-naftalenu.

Podle jedné výhodné formy provedení vynálezu se mohou používat hydroxidy alkalických kovů nebo uhličitany alkalických kkvů v množství 0,001 až 1 % hmot., vztaženo na hmotu roztoku katalyzátoru, S výhodou je uhlovodíková fáze s vodným roztokem katalyzátoru v objemovém poměru 1 : 5 až 3: 1 , podle obzvláště výhodné formy provedení se emul-gace provádí v poměru 1:1.

Po ukončení oxidace se organická fáze oddělí od vodné fáze, zředí acetonem, například 10 až 200 díly hmotnostními acetonu, a v ní obsažený 2-isopropyl-naftalenhydroperoxid se v přítomnosti anorganické kyseliny, například kyseliny sírové, štěpí zahřátím na teplotu 20 až 70 °C. Tato reakce se s výhodou provádí při teplotě varu acetonu , tím, že se organická fáze zavádí do acetonového roztoku anorganické kyseliny. Takto vzniklý  $\beta$ -naftol se dá snadno vyloučit pomocí extrakce alkalickými roztoky, nebo pomocí krystalizace popřípadě destilace , a uhlovodíková vrstva se po extrakci dodatečně oxiduje peroxidem vodíku v přítomnosti anorganické kyseliny jako katalyzátoru, načež se dodatečně získané hydroperoxydy znovu štěpí.

Výroba  $\beta$ -naftolu způsobem podle vynálezu má

tomnosti anorganické kyseliny rozštěpí na hydroxyaromáty a keton.

Isoalkylaromáty používající se podle vynálezu jsou isopropylaromáty a isobutylaromáty, které mají terciární vodík v  $\alpha$ -poloze k aromatickému kruhu. Tyto alkylaromáty mají obecný vzorec  $Ar-CHRR'$ , kde  $R + R'$  jsou stejné nebo rozdílné a znamenají methyl, ethyl nebo propyl.  $Ar$  znamená fenyl a jeho homology jakož i naftyl a jeho homology. Homology fenylu jsou například toluyl, benzyl nebo xylyl a fenyl substituovaný jednou nebo několika methylovými skupinami a/nebo ethylovými skupinami. Homology naftylu jsou nebo methylderiváty a ethylderiváty. Jmenovat lze například 2-isopropylnaftalen, p-cymen, m-diisopropylbenzen.

S překvapením se ukázalo, pomocí způsobu podle vynálezu je možné reakcí 2-isopropylnaftalenu na hydroperoxid zvýšit reakční stupeň až na více než 50 %, a to i tehdy, když technická surovina obsahuje 8 až 11 % 1-isopropylnaftalenu. Po rozpadu hydroperoxidu je výtěžek  $\beta$ -naftolu 86 %.

Jako katalyzátor se používají s výhodou anorganické nebo organické sloučeniny mědi, anorganické kyanidy nebo organické nitrily, které aktivují oxidaci. Zejména výhodné sloučeniny mědi jsou chloridy, stearáty, acetáty, karbonáty, acetylaceton, bromidy a oxidy jednomocné a dvojmocné mědi. Tyto sloučeniny mědi se s výhodou používají v množství 0,00001 až 0,01 molu na mol 2-isopropylnaftalenu. Obzvláště výhodné anorganické kyanidy a organické nitrily jsou natriumkyanid, kaliumkyanid a amonium-

ve srovnání s již známými způsoby mnoho předností. Způsob podle vynálezu umožňuje zejména konverzi 2-isopropylnaftalenu obsaženého ve výchozím materiálu na hydroperoxid v množství 50 % při jednom průchodu a dodatečným zpracováním směsi po vyloučení  $\beta$ -naftolu peroxidem vodíku dá se tato konverze při jednom průchodu zvýšit na 60 až 70 %.

Tento způsob se může také používat pro výrobu fenolu z kumenu, p-kresolu z p-kumenu a resorcinu z m-diisopropylbenzenu. Reakční produkty jsou definovány obecným vzorcem ArOH, kde Ar má výše uvedený význam.

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příklad 1

Do termostatického skleněného reaktoru s magnetickým míchadlem se zavádí 3 g technického 2-isopropylnaftalenu / Rütgers Kureha Solvents GmbH, Duisburg, Deutschland/, s čistotou 90,2 %, obsah 1-isopropylnaftalenu 3,0 %, 3 cm<sup>3</sup> 0,3% vodný roztok NaOH, 0,001 g kyseliny palmitové a 0,0005 g kyanidu měďnatého; celý obsah se míchá při teplotě místnosti až do vytvoření emulze a potom se zahřeje na 90 °C. Poté se zavádí technický kyslík a emulze se při uvedené teplotě zahřívá 13 hodin. Po oddělení vodné vrstvy pomocí odstředivky obsahuje organická vrstva 54,3 % 2-isopropylnaftalenhydroperoxidu a 9,3 % 2-isopropylnaftylalkoholu.

Tato vrstva se potom nakape do jednoprocenního roztoku kyseliny sírové v acetonu, za současného oddělení acetonu, který se vytvořil při  
*oddestilování*

*viz příloha d.*

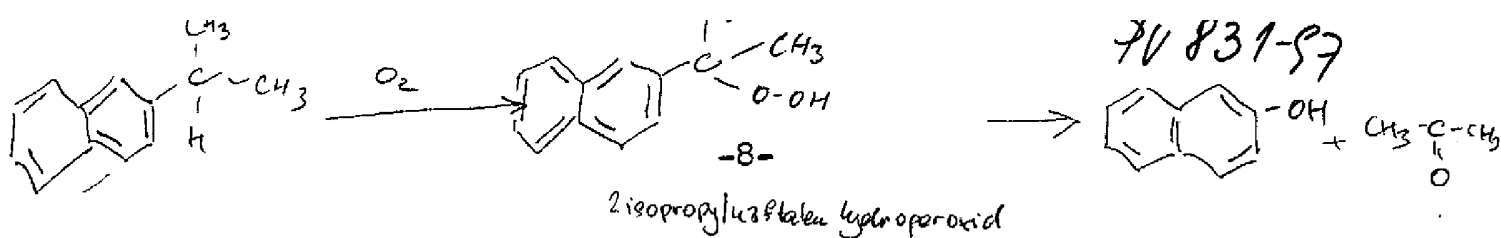
rozkladu hydroperoxidu . Po extrakci destilačního zbytku 15% roztokem hydroxidu sodného a po nasycení extraktu 20% roztokem kyseliny sírové se získá 1,18 g  $\beta$ -naftolu , který po jednonásobném překrystalování ze zředěného ethanolu při teplotě 121,9 °C taje. Do organické vrstvy se po extrakci přidají 3 cm<sup>3</sup> 30% roztoku peroxidu vodíku a kyseliny sírové čímž se získá další 2-isopropylnaftalenhydroperoxid, který po svém rozložení / jako nahoře / poskytne dodatečně 0,16 g  $\beta$ -naftolu.

#### Příklady II - IX

Stejným způsobem jako v příkladu 1 a za použití katalyzátorů uvedených v tabulce 1 , aktivátorů a za podmínek , uvedených rovněž v tabulce, se dospěje ke konverzím, uvedeným v tabulce 1, 2-isopropylnaftalenu na hydroperoxid technického 2-isopropylnaftalenu, jehož charakteristika je zřejmá z příkladu 1. Ve všech těchto případech se získá 1,03 až 1,16 g  $\beta$ -naftolu a dodatečně ještě asi 0,13 až 0,17 g  $\beta$ -naftolu po rozkladu hydroperoxidu vzniklého oxidací 2-isopropylnaftylalkoholu peroxidem vodíku.

T a b u l k a 1

příklad	vodní fáze /3 cm <sup>3</sup> /	katalyzátor + akti- vátor	povrchově aktiv- ní látka	doba re- akce /h/	reakční te- plota /°C/	konverze 2-iso- propyl-naftalenu na hydroperoxid %
II	0,3 % NaOH	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O NaCN	kyselina palmi- tová	12	90	50,9
III	0,3 % NaOH	stearát měďnatý azobicyklobenzyl- nitril	---	12	92	49,9
IV	1 % NaOH	stearát měďnatý benzonitril	---	13	92	50,3
V	1 % NaOH	stearát měďnatý chloracetonitril	---	13	92	50,1
VI	1 % KOH	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O KCN	kyselina stearová	12	90	50,7
VII	1 % KOH	dušičnan měďnatý tetrakvanoethylen	kyselina stearová	12	90	50,9
VIII	1 % KOH	Cu <sub>2</sub> O azobisisobu- tyronitril	kyselina palmitová	10	92	51,3
IX	1 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	stearát měďnatý azobicyklohexylnitril	kyselina palmitová	12	90	45,0



## P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby hydroxyaromátů katalytickou oxidací isoalkylaromátů kyslíkem a rozkladem takto vzniklého hydroperoxidu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se isopropylaromát emulguje s vodným roztokem katalyzátoru, zahřeje se na teplotu 50 °C až teplotu varu emulze, vystaví se na dvě až 20 hodin působení kyslíku a vzniklý hydroperoxid se v přítomnosti anorganické kyseliny jakožto katalyzátoru štěpí na hydroxyaromát a aceton.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že isoalkylaromát je 2-isopropylnaftalen a hydroxyaromát β-naftol.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že isopropylaromát je p-kumen a hydroxyaromát p-kresol.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že isopropylaromát je m-diisopropylbenzen a hydroxyaromát resorcin.

5. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako katalyzátory používají sloučeniny mědi v množství 0,00001 až 0,01 molů na mol isopropylaromátu nebo anorganické kyanidy nebo organické nitrily v množství 0,00001 až 0,2 molů na mol hydroxyaromátu.

6. Způsob podle nároku 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako katalyzátor používá kyanid měďnatý v množství 0,00001 až

PRÍL.	URAC PRŮMYSLOVÉ VLASTNÍK	15. IV.	DOŠL	č. j. 289
-------	--------------------------------	---------	------	--------------

0,01 mol~~e~~ na jeden mol isoalkylaromátu.

7. Způsob podle nároků 1 až 6 , v y z n a -  
č u j í c í s e t í m , že se k vodnému roz-  
toku katalyzátoru přidávají hydroxidy alkalických  
kovů nebo uhličitany alkalických kovů v množství  
0,001 až 1 díl hmotnostní na 100 dílů hmotnostních  
roztoku katalyzátoru.

8. Způsob podle nároku 1 až 7 , v y z n a -  
č u j í c í s e t í m , že se přimíchávají  
povrchově aktivní látky. zejména mastné kyseliny  
nebo sole mastných kyselin v množství 0,0001 až  
0,1 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních  
roztoku katalyzátoru.

9. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 8 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se iso-  
propylaromát emulguje s vodným roztokem kataly-  
zátoru v objemovém poměru 1 :1 .

